PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

01-159906

(43)Date of publication of application: 22.06.1989

(51)Int.Cl.

HO1B 1/20 C08K 3/04 CO8K 3/08

CO8L 75/06

(21)Application number: 62-316436

(71)Applicant: TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing: 14.12.1987

(72)Inventor: TACHIKA HIROSHI

FUJIMOTO HIROSHI

(54) CONDUCTIVE PASTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the adhesion to a base material and the bending resistance by using saturated copolymerization polyester resin and blocked isocyanate compound as binder resin and keeping the weight ratio of the sum of these binder components to conductive fine powder within a specified range.

CONSTITUTION: The compound amount of conductive fine powder A to the total amount of saturated copolymerization polyester resin B and blocked isocyanate compound C is desirably in a weight ratio of A/(B+C)=85/15 to 91/9, and the conductive fine powder A is desirably of silver fine powder, and scale-form powder of a size of 0.1 to 20μm is generally used. The saturated copolymerization polyester resin B is at least composed of a kind of polyvalent carboxylic acid and polyvalent alcohols, and soluble at least 20wt.% in a solvent D. The equivalent ratio of isocyanate group contained in the blocked isocyanate compound D to hydraoxyl group(OH) and carboxyl group (COOH) contained in the saturated copolymerization polyester resin B (NCO)/((OH)+(COOH)) is desirably 0.3/1 to 10/1.

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平1-159906

(5) Int Cl. 4 識別記号 庁内整理番号 ④公開 平成1年(1989)6月22日 A-8832-5E 1/20 H 01 B 3/04 3/08 75/06 NFY 6845 - 4JC 08 K CAH C 08 L 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

導電性ペースト

> 21)特 願 昭62-316436

22出 願 昭62(1987)12月14日

近 明 田 弘 72発 者

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合

明 者 藤 本 弘 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合 79発

研究所内

東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 の出 願

明

発明の名称

基 電性 ペースト

- 特許請求の範囲
- 導電性微粉末(A)、飽和共重合ポリエス テル樹脂(B)、プロックイソシアネート化合物 (C)、溶剤(D)を主成分とすることを特徴と する導電性ペースト。
- プロックイソシアネート化合物(C)に含 まれるイソシアネート基 (NCO)と飽和共重合ポリ エステル樹脂(B)に含まれる水酸基(OH)及び カルボキシル基 (COOH) との当量比(NCO)/((OH) + (COOH)) が 0.3/1 ~ 10/1 の 範 囲 で あ る こ と を 特徴とする特許請求の範囲第1項記載の導電性ペ ースト.
- (3) 導電性微粉末(A)に対する飽和共重合ポ リエステル樹脂(B)とプロックイソシアネート 化合物 (C) の合計量の割合(A)/((B)+(C))が 85/15~91/9 (重量比) の範囲であることを特徴

とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の 導電性ペースト。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は導電性ペーストに関するものである。 さらに詳しくは塗布または印刷し硬化することに より導電性を与え回路形成したり電子部品の端子 やリード線の接着を行ったり、電子装置を電磁波 障害(EM!)から保護することに利用する導電性 ペーストに関わり、特にフレキシビリティと高い 接着性の要求されているメンプレン回路用に適し た一液型導電性ペーストに関する。

〔従来の技術〕

現在、導電性ペーストとしてはバインダー樹脂 に飽和共重合ポリエステル樹脂、塩ビ・酢ビ共重 合体、ポリウレタン樹脂・アクリル樹脂などを使 用した1液型のものが知られている。しかしなが ら、バインダー (結合剂) に塩ビ・酢ビ共重合体、 ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂を用いたものは 基材であるアニール処理ポリエステルフィルムに

対する接着性が悪く、飽和共重合ポリエステル樹脂を用いたものはアニール処理、ポリエステルロマストの厚手のアニール処理ポリエステルフィル処理がけては良好であるが、薄手のアニール処理ポリエステルフィルなでは接着性が十分ではなく、また耐屈曲性も悪いという欠点があった。

(発明が解決しようとする問題点)

近年、電子部品の軽薄短小化、低コスト化により、基材として薄手のアニール処理ポリエステルフィルムが使用されるようになり、また高度の耐屈曲性が要求されている。しかしながら従来技術では基材への接着性、耐屈曲性共に十分満足の事ではなく、業界から高屈曲性、高接着性の導電性ペーストの開発が強く要望されていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明は上記の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、導電性ベーストにおいてバインダー樹脂に飽和共重合ポリエステル樹脂(B)とブロック化イソシアネート化合物(C)を用いる

- 3 -

ンダー 樹脂 量が少な 過ぎるため 印刷性、 墜布性、接着性などが著しく低下する。

本発明で使用する飽和共重合ポリエステル樹脂(B)は少なくとも1種の多価カルボン酸と多価アルコール類とから合成される共重合ポリエステルであり、溶剤(D)に少なくとも20重量%以上溶解し、室温において均一かつ透明な溶液を与える飽和共重合ポリエステルである。

ことにより基材への接着性、耐屈曲性の著しく優れた保存安定性の良い一液型導電性銀ペーストが得られることを見出し本発明に到達した。

導電性微粉末とは銀、銀メッキ銅、銅、金、ニッケル、パラジウムやこれらの合金類、カーボン等などが挙げられるが銀微粉末が好ましい。

本発明で使用する銀粉等の導電性微粉末(A)はその形状に制限はなく、粒状、鱗片状、板状、樹枝状、葉状、サイコロ状などが使用でき、またその大きさも0.1~100μmのものが使用できるが、一般的には0.1~20μmの大きさの鱗片状のものが使用される。これらの導電性微粉末表面は例えば油脂などで表面処理されていても良い。

銀粉 (A) の配合量は後述する飽和共重合ポリエステル樹脂 (B) とブロックイソシアネート化合物 (C) の合計量に対する割合(A)/((B)+(C))が85/15~91/9(重量比)の範囲が好ましく、さらに好ましくは87/13~89/11(重量比)である。導電性微粉末 (A) の配合量が85/15より少ないと著しく導電性が損なわれ、91/9を越えるとバイ

- 4 -

芳香族ジカルボン酸成分としては特にテレフタル酸および/またはイソフタル酸が好ましく飽和多価カルボン酸成分の20~100モル%、好ましくは40モル%~100モル%使用される。芳香族ジカルボン酸成分の飽和多価カルボン酸成分に占める割合が20モル%未満の場合には耐水性、接着性、塗膜強度などの点で良好な組成物は得られない。

またスルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸は、接着性や導電粉分散性の向上に有用であり、飽和多価カルボン酸成分の0.5~20モル%、好ましくは1.0~10モル%の範囲で共重合することも可能である。

飽和多価カルボン酸成分としては前記の化合物の他にトリメリット酸、ピロメリット酸等の3官能以上の多価カルボン酸を併用することも可能であり、その場合には10モル%以下であることが望ましい。

多価アルコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4ープタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,5-ペン

タンジオール、ネオペンチルゴリコール等のアルキレングリコール、ジェチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ以上のポリエチレングリコール、トリ以上のポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコールなどのハロゲン化アルキレングリコール、ロテングリコール、ピスフェノールAのエチレンオキシドまたは/およびプロピレンオキシド付加物、1、4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。これらのグリコール成分は単独にまたは併用して使用される。

多価アルコール成分としては上記グリコール成分の他にトリメチロールプロパン、トリメチロールアロパンをの3個以上の多価アルコールを10モル%以下の量で併用することも可能である。上記飽和多価カルボン酸および多価アルコールのほかに必要に応じて、1個カルボン酸や1個アルコールを少量併用することも

ある。

本発明の飽和共重合ポリエステル(B)の製造方法には特に制限はなく、エステル交換法、直接エステル化法などの方法が用いられ必要に応じて、テトラーロープチルチタネート、シュウ酸第1スズ、酢酸亜鉛と三酸化アンチモンなどの公知の触媒が使用される。

本発明の飽和共重合ポリエステル樹脂 (B) は 分子量2,000~25,000であり、後記する溶剤(D) の であることが必要である。溶剤(D) の 溶解性を満足する飽和共重合ポリエカテルとしてが必要重合ポリエカカーの 溶解性をがわれたののであると、放分としていな分のであるとの例をあり、放分が放かないであるといれないであるといれないである。のでは、ないなかないないでは、ないないでは、カールのでは、カールのでは

- 7 -

ール成分としてはエチレングリコールとプロピレングリコールの二成分系、エチレングリコールと1.6-ヘキサンジオールの二成分系、エチレングリコールとネオベンチルグリコールの二成分系などがある。

飽和共重合ポリエステル(B)の溶剤(D)への溶解性は該飽和共重合ポリエステル(B)の酸価や分子量によっても非常に影響を受けるので分子量は2,000~25,000の範囲にあることが必要であり、酸価は10以下であることが好ましい。

本発明で使用するプロックイソシアネート化合物(C)に使用するイソシアネート化合物としては、芳香族イソシアネート化合物、脂肪族イソシアネート化合物、これらのイソシアネート化合物とポリヒドロキシ化合物またはポリアミン化合物とから得られる末端イソシアネート基合有ポリマーなどがある。

プロックイソシアネート化合物 (C) に使用される芳香族イソシアネート化合物としては、例え

- 8 -

ばトリレンジイソシアネート (TDI)、 4 - 4 ′ - ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、 キシリレンジイソシアネート (XDI)などが、 脂肪族イソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート (IPDI)、メチルシクロヘキサン2,4- (2,6) - ジイソシアネート (水素化TDI)、4,4′-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート オート) (水素化MDI)、1,3- (イソシアネートメチル)シクロヘキサン (水素化XDI)、リジンジイソシアネート (LDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (TMDI)、 ダイマー酸ジイソシアネート (TMDI)、 ダイマー酸ジイソシアネート (DDI)、 N, N′, N″ートリス (6 - イソシアネート、ヘキサメチレン) ビウレットなどがある。

さらに、前記した末端イソシアネートプレポリマー、及びポリマーを得るために使用する低分子量ポリヒドロキシ化合物としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-プタンジール、ジプロピレングリコール、1,4-プタンジ

他方、前記したイソシアネート化合物のプロック化剤(封止剤)としては、例えばエタノール、 n - プロパノール、イソプロパノール、 t - プタ ノール、イソプタノールなどのアルコール類、フェノール、クロルフェノール、クレゾール、キシ レノール、p - ニトロフェノール、p - sec - ブ

- 1 1 -

ラクタム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘ キサノンオキシムが好ましい。

上記飽和共重合ポリエステル樹脂 (B) とブロックイソシアネート化合物 (D) の配合量はプロックイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基 (NCO) と飽和共重合ポリエステル樹脂 (B) に含まれる水酸基 (OH) とカルボキシル基 (COOH) との当量比(NCO) / ((OH) + (COOH)) が0.3/1~10/1が好ましく、さらに好ましくは1.2/1~5/1である。(NCO) / ((OH) + (COOH)) が0.3/1より小さいと著

チルフェノール、 p - sec - アミルフェノール、 p - オクチルフェノール、p - ノニルフェノール などのアルキルフェノール類、3-ヒドロキシピ リジン、8-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキ シキナルジンなどの塩基性窒素含有化合物、マロ ン酸ジェチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセ トンなどの活性メチレン化合物、アセトアミド、 アクリルアミド、アセトアニリドなどの酸アミド 類、コハク酸イミド、マレイン酸イミドなどの酸 イミド類、2-エチルイミダゾール、2-エチル - 4 - メチルイメダゾールなどのイミダゾール類、 2 - ピロリドン、ε - カプロラクタムなどのラク タム類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシ ム、シクロヘキサノンオキシム、アセトアルドキ シムなどのケトンまたはアルデヒドのオキシム類、 エチレンイミン、重亜硫酸塩などの種々のものが あげられ、これらの1種または2種以上の混合物 をプロック化剤として使用に供するが、熱解離性 化合物の内、貯蔵安定、硬化性からみて、ラクタ ム類、オキシム類が好ましく、とくにεーカプロ

- 1 2 -

しく耐屈曲性が低下し、また基材に対する十分な接着性が得られなくなり、10/1より大きいと硬化性が低下するとともに環境特性が悪くなる。

本発明に使用される溶剤(D)はエステル系、 ケトン系、エーテルエステル系、塩素系、アルコ ール系、エーテル系、炭化水素系などの有機溶剤 が使用できる。このうち好適な溶剤として、例え ばエステル系溶剤としては酢酸メチル、酢酸エチ ル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブ チル、酢酸アミルなどがある。ケトン系溶剤とし てはメチルエチルケトン、メチルイソプチルケト ン、メチルイソアミルケトン、メチルアミルケト ン、エチルアミルケトン、イソプチルケトン、メ トキシメチルペンタノン、シクロヘキサノン、ジ アセトンアルコール、イソホロンなどがある。エ ーテルエステル系溶剤としては酢酸メチルセロソ ルプ、酢酸エチルセロソルブ、酢酸プチルセロソ ルプ、酢酸3メトキシブチル、酢酸メチルカルビ トール、酢酸エチルカルビトール、酢酸ブチルカ ルピトールなどがある。

また必要に応じて、カップリング剤を添加してもよい。カップリング剤としては、代表的なものに有機チタネート化合物であるチタニウムジ(ジオクチルピロホスフェート)エチレンチタ

ネートなどやシラン系カップリング剤として_下ー 2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 r - グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどがある。

また本発明においてレベリング剤、消泡剤、分散安定剤、揺変剤などの添加剤を添加してもよい。

本発明を更に具体的に説明するため、以下に実施例をあげるが、勿論、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

耐屈曲性、接着性、硬度、比抵抗の測定は次の方法に従った。

耐屈曲性:厚み38μmのアニール処理ポリエステルフィルム上に導電性銀ベーストを線巾0.5mm、長さ75mmのパターンをスクリーン印刷し $150 \, \mathbb{C}/30$ 分加熱硬化したものを試料とし、荷重 $50 \, \mathbb{g}/cm$ 、R=0の条件で同一個所で 360° 屈曲を $50 \, \mathbb{g}/50$ 返し導体の抵抗変化率で評価した。

接着性:厚み100μmおよび38μmのアニール処理ボリエステルフィルム上に導電性銀ペーストを線巾0.5mm、線間0.5mmのクシ型パターンを印刷し

-15-

150 ℃ / 30分 加 熱 硬 化 し た も の を 試 料 と し 、 セ ロ テ ー プ は く り 試 験 に よ り 評 価 し た 。

硬度:厚み100μmのアニール処理ポリエステルフィルム上に導電性銀ベーストを25mm×45mmのパターンをスクリーン印刷し150℃/30分加熱硬化したものを試料とし、JISK5400の方法に従って鉛筆硬度を測定した。

比抵抗:150℃/30分加熱硬化した導電性銀ベーストの抵抗値を 4 探針抵抗測定器を用いて測定し 比抵抗を算出した。

原 料

銀 粉 : 銀 粉 (Ι) ··· 平 均 粒 子 径 4 . 5 μ m 、 比 表 面 積 0 . 7 ㎡ / g 鳞 片 状 銀 粉

バインダー樹脂:

飽和共重合ポリエステル樹脂(I)…テレフタル酸、セバシン酸、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールを原料として合成した分子量20000~25000、ガラス転移温度7℃、水酸基5.5 KOHmg/g、酸価1.5KOHmg/gの飽和共重合ポリエスル樹脂

- 1 6 -

飽和共重合ポリエステル樹脂(Ⅱ)…テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールを原料として合成した分子量20000~25000、ガラス転位温度45℃、水酸基価6.5K0Hmg/g、酸価2K0Hmg/gの飽和共重合ポリエステル樹脂

飽和共重合ボリエステル樹脂(国)…テレフタル酸、セバシン酸、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール及び酸成分の2.5モル%の5ースルホイソフタル酸のナトリウム塩を原料として合成した分子量20000~25000、ガラス転移温度10で、水酸基価6.0K0Hg/g、酸価1.0K0Hg/gの飽和共重合ボリエステル樹脂

ブロックイソシアネート化合物 (I) … ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット 3 量体をメチルエチルケトオキシムでブロックして合成した固形分80%、イソシアネート含有量12重量%のブロックイソシアネート化合物

塩ビ・酢ビ共重合体…VMCA(ユニオンカーバイド観製)

溶剤:酢酸エチルカルビトール

添加剤:有機高分子系レベリング剤

実施例1~5

銀粉(I)、飽和共重合ポリエステル樹脂(I)、プロックイソシアネート化合物(I)、酢酸エチルカルビトール、有機高分子系レベリング剤を第1表に示した組成で配合し、十分攪拌混合し、3本ロールで2回混練して導電性銀ベースト(試料Mu.1-5)を作製した。これらの耐屈曲性、接着性、鉛筆硬度、比抵抗を第2表に示した。

比較例1~4

銀粉(1)、飽和共重合ポリエステル樹脂(1)、プロックイソシアネート化合物(1)、酢酸エチルカルビトール、有機高分子系レベリング剤を第1表に示した組成で配合し、実施例1~5と同様の方法で導電性銀ペースト(試料Na.6~9)を作製した。これらの耐屈曲性、接着性、鉛筆硬度比抵抗を第2表に示した。

比較例 5

銀粉(1)、飽和共重合ポリエステル樹脂(1)

- 1 9 -

実施例6

銀粉(I) 89.00部、飽和共重合ポリエステル 樹脂(II) 9.36部、プロックイソシアネート化合物(I) 2.05部、酢酸エチルカルビトール23.00 部、有機高分子系レベリング剤0.50部を配合し実 施例 $1 \sim 5$ と同様の方法で導電性銀ベーストを中 製した。得られた導電性銀ベーストを密栓し、 40℃で1 ヶ月放置したところ、銀粉(I)の沈降 は認められず、粘度上昇も認められなかった。こ の導電性銀ベーストの耐屈曲性は+65%、100 μ m 及び38 μ m、アニール処理ポリエステルフィルム に対する接着性は良好、鉛筆便度は 2 H、比抵抗 は6.8×10-5 Ω ・cm であった。

以下余白

酢酸エチルカルビトール、有機高分子系レベリング剤を第1表に示した組成で配合し、実施例1~5と同様の方法で試料 No.10の導電ペーストを作製した。その耐屈曲性、接着性、鉛筆硬度、比抵抗を第2表に示した。

比較例6

銀粉(1)、飽和共重ポリエステル樹脂(Ⅱ)、酢酸エチルカルピトール、有機高分子系レベリング剤を第1表に示した組成で配合し、実施例1~5と同様の方法で試料№11の導電性銀ベーストを作製した。その耐屈曲性、接着性、鉛筆硬度、比抵抗を第2表に示した。

比較例7

銀粉(Ⅰ)、塩ビ・酢ビ共重合体 VMCA 〈ユニオンカーバイド 蝌製〉、酢酸エチルカルビトール、有機高分子レベリング剤を第1表に示した 組成で配合し、実施例1~5と同様の方法で試料 No.12の導電性銀ペーストを作製した。その耐屈曲性、接着性、鉛筆硬度、比抵抗を第2表に示した。

- 2 0 -

第 1 表

		組 戏 (重量 部)							
	No.	銀 粉(1)	飽和共重合ポ リエステル樹 脂(1)	同 左	VMCA	ブロックイソ シアネート 化合物 (I)	酢酸エチルカ ルピトール	有機高分子系 レベリング剤	OH+COOH (当 量 比)
	1	89.00	10.89		_	0.14	23.00	0.50	0.3/1
実	2	89.00	10.56	-	-	0.55	23.00	0.50	1.2/1
施	3	89.00	9.95	-	_	1.31	23.00	0.50	3/1
6 9]	4	89.00	9.36	_	_	2.05	23.00	0.50	5/1
	5	89.00	8.15	-	-	3.56	22.0	0.50	10/1
	6	89.00	10.96	_	-	0.05	23.00	0.50	0.1/1
	7	89.00	7.21	-	-	4.73	22.00	0.50	15/1
比	8	80.00	17.02	. –	-	3.73	22.00	0.50	5/1
較	9	95.00	4.26	-	_	0.93	23.00	0.50	5/1
69	10	89.00	11.00		-		23.00	0.50	-
	11	80.00	_	11.00	-	-	23.00	0.50	-
	12	95.00	-	-	11.00		23.00	0.50	

- 2 2 -

第 2 表

	试 料	耐 屈 曲 性 ₍ 5回屈曲後の))	基材:100 μmア		鉛 筆 硬 度	比 抵 抗	
	No.	抵抗変化率(%)	ニール処理ポリエ ール処理ポリエス ステルフィルム テル フィ ル ム			(Ω·cm)	
	1	+ 250	異常なし	異常なし	2 н	6.8 ×10 ⁻⁵	
実	2	+ 108	"	"	"	6.9 ×10 ⁻⁵	
쌾	3	+ 42	,,	"	"	7.1 ×10 ⁻⁵	
89	4	+ 92	"	"	"	7.0 ×10 ⁻⁵	
	5	+ 120	"	"		6.8 ×10 ⁻⁵	
	6	+ 7200	異常なし	部分的にはくり	F	6.8 ×10 ⁻⁵	
	7	+ 480	"	"	нв	7.2 ×10 ⁻⁵	
比	8	(導電性なし)	"	異常なし	2 H	∞	
•∞	9	+ 520	~	部分的にはくり	н	1.2 ×10 ⁻⁵	
81	10	3回屈曲で断線	"	"	нв	6.0 ×10 ⁻⁵	
	11	"	"	"	3 н	5.7 ×10 ⁻⁵	
	12	2回屈曲で断線	部分的にはくり	著しくはくり	2 H	5.9 ×10 ⁻⁵	

(発明の効果)

本発明の導電性ペーストは前述した通りバインダー樹脂として飽和共重合ポリエステル樹脂(B)とブロックイソシアネート化合物(C)を用いているため、著しく耐屈曲性および基材への接着性が改善されている。例えば

- (1) 本発明の導電性ペーストはバインダー樹脂として、飽和共重合ポリウレタン樹脂、塩ビ・酢ビ共重合体、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂などを単独またはブレンドして使用した従来技術と比較して著しく耐屈曲性および基材、特にアニール処理ポリエステルフィルムに対する接着性が著しく良好である。
- (2) 本発明の導電性ペーストはブロックイソシアネート化合物を使用しているため貯蔵安定性が優れ、かつ120~150℃の比較的低温で反応硬化させることが可能である。

などの優れた効果があり、回路印刷用、電磁波シールド用、導電性接着用などの用途に有用である。

- 2 4 -